

307267

23 FEB. 1965

P - 28.228

Case 1057



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

DE

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 18 de Diciembre de 1.964, con el núm. 307.267

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad nortea-
mericana establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines,
Illinois, Estados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR PARTICULAS DE ALUMINA"

=====

Este invento se dirige a la preparación de alumi-
na subdividida resistente al desgaste por frotamiento o abra-
sión. Más específicamente el invento se refiere a formar
alumina finamente dividida por mediante un aparato secador
5 por pulverización u otro medio equivalente cuando la alumi-
na está en una condición sustancialmente amorfa, obteniendo
así partículas de alumina en un estado de "pseudo-bohemita".
Tal estado puede ser definido como una variante de hidrato
de alumina, intermedia entre la alumina amorfa y la bohemita,
10 siendo la última el monohidrato de alumina-alfa ($Al_2O_3 \cdot H_2O$).



La alumina, bien en forma de hidrato, bien en forma anhidra como oxido de aluminio, se utiliza ampliamente en muchas industrias químicas y del petróleo. Se ha empleado en la industria del petróleo como catalizador para procedimientos de conversión de hidrocarburos, como soporte para materiales catalíticamente activos a utilizar en procedimientos de conversión de hidrocarburos, y como agente de deshidrogenación. Se utiliza extensamente en otras industrias químicas para los mismos objetos. Las formas activadas, que se consideran son solamente diversas modificaciones físicas del oxido de aluminio, son especialmente conocidas por su pronunciada actividad catalítica y capacidad de adsorción.

La utilización más importante de la alumina sintéticamente preparada es como base de catalizador para diversos procedimientos de conversión química y del petróleo, y en tales casos la alumina se prepara normalmente en la forma de "alumina gama", que es bastante estable y apropiada para la impregnación con uno o más agentes activadores. El método más común para fabricar alumina como material de soporte de catalizador comprende la precipitación de hidróxido de aluminio desde una sal ácida de aluminio. Por ejemplo se añade hidróxido de amonio a una solución en agua de cloruro de aluminio o de nitrato de aluminio, y precipita un floculo amorfo de aluminio que se desarrolla al tamaño de cristales hasta el estado cristalino de bohemita por subsiguiente lavado, tratamiento térmico o envejecimiento. Para las formas de granulo o píldora del catalizador el rápido desarrollo cristalino puede ser un resultado deseable, pero si se desea la alumina en forma pulverulenta o microesférica para utilización en un sistema continuo fluidifi-

5 cado (que se prepara, por ejemplo por una operación de se-
cado por pulverización o de disco rotativo, a partir de una
suspensión acuosa del precipitado de alumina), entonces el
material debe de tener una buena resistencia a la abrasión
para resistir altas velocidades de circulación. El secado
por pulverización de una forma de bohemita, de alumina en
suspensión, dá como resultado una pobre resistencia mecáni-
ca del material. Parece que cuando la estructura cristalina
es fijada sustancialmente al tiempo de la formación de la
10 alumina en finas partículas calcinadas, y tiene lugar un rá-
pido desgaste por abrasión del catalizador acabado resultan-
te cuando se utiliza este en un sistema de lecho fluidifica-
do o en movimiento.

15 Recíprocamente, se ha encontrado ahora que cuando
el secado por pulverización se efectúa con alumina que no es
tá en un estado completamente cristalino, por ejemplo en el
estado de pseudobohemita, entonces las partículas de alumina
resultantes despues de la calcinación u otras etapas de tre-
tamiento y envejecimiento, dan como resultado consistentemen-
20 te partículas satisfactorias, duras y resistentes a la abra-
sión. Parece que las partículas sufren un cambio físico sub-
siguiente a su formación y adquieren desarrollo de cristali-
tos y dureza al mismo tiempo.

25 La bibliografía reconoce la forma de la alumina
de pseudobohemita como una que tiene un tamaño de cristali-
tos del orden de 25 a 30 Ångstroms, que es aproximadamente
la mitad del tamaño de los cristalitas de la bohemita usual
preparada en laboratorio, de 55 a 60 Ångstroms. El área su-
perficial de la pseudobohemita será por lo tanto aproximada-
30 mente el doble de la de la bohemita y estará dentro del margen



de 300 a 350 m² por g. En el examen de la pseudoboheimita en el difractometro de Rayos X se ha encontrado que existe un desplazamiento de determinados picos hacia ángulos menores, debido a menores intensidades para la estructura cristalina. En otras palabras, el pico más intenso para la pseudoboheimita se desplazará aproximadamente de 12 a 22 2θ comparado con la boheimita, y la identificación de tal forma de pseudoboheimita se hará sobre esta base.

Por esto el presente invento requiere la formación inicial de las partículas de alumina a un estado de pseudoboheimita con lo que se puede obtener una resistencia a la abrasión. Requiere también un secado por pulverización, u otra etapa de disminución o subdivisión, de la alumina bajo condiciones controladas que impiden la rápida formación de cristalitas, y producen así la formación de las partículas deseadas en un estado inicial de pseudoboheimita en que la formación de cristalitas tiene lugar subsiguientemente a la formación de las partículas y dá como resultado partículas duras y resistentes a la abrasión.

Por consiguiente, el presente invento proporciona un procedimiento para producir partículas de alumina que comprende precipitar alumina amorfa desde una solución de sal de aluminio, suspender dicha alumina en un medio acuoso, despues de esto, mientras se mantiene dicha alumina al menos parcialmente en estado amorfo que tiene tamaños de cristalitas que no exceden sustancialmente de los del estado de pseudoboheimita, subdividir dicha suspensión en pequeñas partículas y secar las mismas, calcinar subsiguientemente dichas partículas y separar partículas de alumina resistentes a la abrasión.



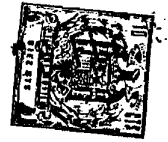
Una realización específica del presente invento
tiene como objeto un método para preparar partículas fina-
mente divididas, resistentes a la abrasión, de alumina en
una forma que comprende precipitar una alumina sustancial-
mente amorfa desde una sal ácida de aluminio y llevar a ca-
bo un lavado y purificación parcial controlados de ésta de-
jando iones ácidos residuales de tal sal, preparar una sus-
pensión acuosa de la alumina precipitada mientras permanece
en un estado parcialmente amorfo con tamaños de cristalitas
no mayores que el equivalente a una forma de pseudobohemita,
secar por pulverización la suspensión, formar partículas
finamente divididas de alumina que tienen un estado inicial
de pseudobohemita, y efectuar subsiguientemente la calcina-
ción de éstas a una temperatura elevada completando la for-
mación de cristalitas y de una alumina resistente a la abra-
sión resultante en la forma "gama" casi anhidra.

Para preparar realmente una alumina mejorada re-
sistente a la abrasión como base de catalizador para utili-
zación en un sistema de lecho fluidificado o en movimiento,
existen diversas modificaciones en las etapas de tratamien-
to que pueden seguir para asegurar la formación de partícu-
las de alumina de pseudobohemita. Una etapa particularmen-
te ventajosa consiste en el lavado controlado del precipita-
do de alumina antes de la formación de ésta en una suspen-
sión acuosa que es disminuída en tamaño hasta las partícu-
las subdivididas deseadas. Las operaciones de lavado pre-
vias se han desarrollado generalmente en múltiples etapas
para asegurar la separación sustancialmente completa de los
iones ácidos, tales como por ejemplo los iones cloruro o
nitrate que están en el floculo de alumina en el momento de

307267



precipitar alumina amorfa desde una solución de sal de cloruro de aluminio o de nitrato de aluminio. Una separación sustancialmente completa de los iones ha resultado que causa un desarrollo de cristales relativamente rápido en la alumina de manera que se alcanza el estado de bohemita en un corto periodo de tiempo por envejecimiento o por calentamiento. Recíprocamente, al presente operación mejorada para proporcionar resistencia a la abrasión efectúa un lavado controlado en que iones ácido residuales, dependiendo de la sal desde la cual se prepara el material, permanecen en combinación con la alumina en el momento de preparar una carga de suspensión para el secado por pulverización. La cantidad de ion ácido puede variar entre aproximadamente 0,20 y 0,30% del hidrogel, dependiendo del tiempo comprendido entre la formación del precipitado de alumina y la iniciación de la operación real de secado por disminución de tamaño. En otras palabras, cuando las etapas de fabricación se desarrollan, de una forma sucesiva que llevan a la operación de secado por pulverización, en un espacio solamente de unas pocas horas después de las etapas de formación de floculos de alumina y de lavado, entonces puede existir un porcentaje relativamente bajo de ion ácido en la suspensión tal como es alimentado el equipo de secado por pulverización. Sin embargo, por otra parte, cuando el período de tiempo entre la etapa de precipitación de alumina y la etapa de secado por pulverización es alargado y resulta mayor que 10 o 12 horas aproximadamente, entonces el contenido en ion ácido estará preferiblemente dentro del margen de 0,3% aproximadamente del precipitado de alumina amorfa, en el momento de preparar tal precipitado como suspensión acuosa para la



etapa de reducción de tamaño.

Otro procedimiento ventajoso para controlar la formación de cristalitas del precipitado de alumina amorfa consiste en la regulación de la temperatura durante las etapas de lavado así como durante la precipitación del floculo de alumina desde la sal de aluminio por medio de la solución de hidroxido amónico. En otras palabras, la etapa de precipitación se puede desarrollar a una temperatura por debajo de la temperatura ambiente normal, del orden de 4°C aproximadamente por debajo, para reducir la tendencia al desarrollo de cristales en el hidrogel de alumina. Subsiguientemente, en lugar de efectuar las 6 o 7 etapas usuales de lavado (para la purificación y eliminación de iones acidos desde el precipitado) que se realizan a temperaturas ligeramente elevadas de aproximadamente 38°C, puede efectuarse una agitación y lavado del precipitado en cada una de las etapas de lavado sucesivas a una temperatura equivalente a la temperatura ambiente aproximadamente o a una temperatura inferior por debajo del orden de aproximadamente 4°C, para reducir similarmente la tendencia al desarrollo de los cristalitas en el hidrogel de alumina.

Las etapas controladas separadas, referentes a dejar iones acidos residuales en la suspensión y al control de temperatura durante la precipitación y/o durante las etapas de lavado, se pueden utilizar independientemente o en combinación una con otra para proporcionar a su vez el deseado estado de pseudobohemita a la carga de alumina, a poner en suspensión y secar por pulverización, con lo que se logra la deseada resistencia a la abrasión en el material portador final o catalizador acabado, subsiguientemente a la impregnación y



calcinación.

Los siguientes ejemplos están previstos para ilustrar mas el invento.

EJEMPLO 1:

5

Se preparó un precipitado de gel de alumina añadiendo hidróxido amonico a cloruro de aluminio a la temperatura ambiente, controlandose dicha adición para proporcionar un pH aproximadamente de 8,1. Se lavó y filtró el precipitado 6 veces, por agitaciones y filtraciones separadas en 6 etapas sucesivas con agua debilmente amoniacal, a la temperatura ambiente. Se encontró que el contenido en cloro en la torta de filtrado de alumina, después de los 6 lavados era de 0,01% en peso. El total de materia volatil se midió como el 92,0% en peso de alúmina de la torta de filtración no secada. Un estudio de Rayos X de una muestra del hidrato de alumina secado indicó que, de la porción de ésta medible por un difractometro de Rayos X, aproximadamente el 50% de los tamaños de cristalitos eran de la forma más grande de bayerita y aproximadamente el 50% de la forma de bohemita.

10

15

20

25

30

El hidrogel de alumina, despues de los lavados y filtraciones, fué puesto en suspensión en agua para proporcionar una formulación para secar por pulverización para producir microesferas de alumina en un secador por pulverización de planta piloto (tamaño: 1,52 m de diámetro). Este último utiliza aire calentado aproximadamente a 538°C e introducido en corrientes del mismo sentido con la carga. El aire abandona el secador por pulverización aproximadamente entre 149° y 177°C, de manera que el calor absorbido por

307267



23

estas partículas es disipado en la evaporación del contenido de agua arrastrada y no existe cambio en la estructura cristalina de las partículas. Las microesferas resultantes secadas por pulverización recogidas fueron calcinadas subsiguiente a 816°C aproximadamente y sometidas seguidamente a impregnación con níquel. En la etapa de impregnación, las microesferas de alumina fueron puestas en contacto con una solución de nitrato de níquel de manera que proporcionaron un contenido resultante en níquel de aproximadamente 20% en peso, sobre el compuesto despues de secar y calcinar a aproximadamente 927°C durante un periodo de 2 horas.

Para determinar la dureza de las partículas y su resistencia a la abrasión cuando se utilizan bajo condiciones de trabajo fluidificadas, se sometió a una porción de las partículas a un ensayo normalizado de desgaste por abrasión de 42 horas. El aparato para el ensayo de desgaste por abrasión utiliza un tubo inferior aproximadamente de 69 cm. de largo por 3,8 cm. de diametro interior y que tiene en el fondo un disco perforado, una cámara superior o agrandada (56 cm. de largo por 12,7 cm. de diametro interior) y por encima un recipiente colector de finos. Una corriente de chorro de aire con una velocidad de aproximadamente 271 m/segundo, pasa hacia arriba a través de una muestra de 45 g. de catalizador en el tubo inferior y efectúa la fluidificación y frotamiento de las partículas de catalizador cuando estas entran en colisión unas con otras. La separación, en % en peso, de finos recogidos en el recipiente superior al final de 12 horas de trabajo se determina como medida del desgaste por abrasión a efectos de comparación. También, la velocidad media horaria de producción de finos



durante las siguientes 30 horas (desde las 12 a 42 horas)
se calcula para proporcionar otra guía de evaluación.

5 El catalizador impregnado con níquel del presente
ejemplo, cuando estuvo sometido al ensayo de desgaste por
abrasión de 42 horas arriba descrito, proporcionó una pérdi-
da inicial de finos de 12,4% en peso, al final de las prime-
ras 12 horas de ensayo de desgaste por abrasión, y una velo-
cidad media horaria de producción de finos igual a 0,12% pa-
ra el periodo entre las 12 y 42 horas.

10

EJEMPLO 2:

15 En otro ejemplo, se preparó un precipitado de gel
de alumina por precipitación a la temperatura ambiente, uti-
lizando cloruro de aluminio e hidroxido de amonio de una ma-
nera similar a la descrita en el ejemplo 1. Sin embargo, en
este caso el precipitado fué sometido solamente a tres agita-
ciones y lavados con agua separados, para efectuar la puri-
ficación y separación parcial de los iones cloruro desde el
hidrogel de alumina. El material de torta de filtro de hi-
20 drogel de alumina, despues de los tres lavados separados,
resultó tener 93,2% de materia volátil y 0,26% de cloro. Un
estudio de Rayos X de una muestra de la torta de filtro de
alumina seca indicó que la alumina era del tipo que tiene un
tamaño pequeño de cristalitas, aproximadamente de 24 Ångs-
25 troms, y estaba en el estado de pseudobohemita.

El catalizador de este ejemplo fué sometido a una
impregnación con nitrato de níquel y a una calcinación de
acuerdo con las etapas del ejemplo 1 para proporcionar un
catalizador resultante de aproximadamente 20% de contenido
30 en níquel, por peso del compuesto. El catalizador acabado

307267



5 fué sometido también a un ensayo de desgaste por abrasión de 42 horas y mostró una pérdida inicial de finos de 4,5% después de 12 horas, y una velocidad media horaria de producción de finos de 0,05% para el período entre las 12 y 42 horas.

10 Se observará, comparando las velocidades de desgaste por abrasión de este último catalizador con las del catalizador del ejemplo 1, que en cada caso el desgaste por abrasión era aproximadamente solamente un tercio (1/3) del correspondiente al catalizador del ejemplo 1. En otras palabras, parece que el contenido aumentado en cloro en el hidrogel de alumina, cuando se prepara para la carga al secador por pulverización efectuaba un retraso en el desarrollo de cristalitos y era suficiente para mantener la alumina en la forma de pseudoboheemita en el momento de secar por pulverización, mientras que las subsiguientes calcinación o calentamiento y envejecimiento permitían completar el desarrollo de cristales hasta la forma gama de la alumina y hasta una dureza resultante deseada de la producción por secado por pulverización.

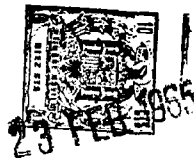
15

20

EJEMPLO 3:

25 En este ejemplo se preparó un precipitado de gel de alumina desde una solución de cloruro de aluminio de una manera similar a la descrita en los anteriores ejemplos. También, el precipitado de hidrogel fué sometido a una pluralidad de etapas de lavado y filtración con agua amoniacal para llevar a cabo una separación parcial de los iones en cloro de aquel. El hidrogel de alumina lavado fué puesto entonces en suspensión en agua, antes de cargarlo en el

30



5 secador por pulverización, de la manera hasta ahora descri-
ta en los otros ejemplos, para proporcionar microesferas
finamente divididas apropiadas para base de catalizador des-
pués de calcinar. Un estudio de las microesferas en un di-
fractometro de Rayos X hecho antes de la calcinación, mos-
tró que tales esferas estaban en el estado de pseudobohe-
mita y tenían un pequeño tamaño de cristalitas aproximadamen-
te de 26 Ångstroms. También, el análisis de las esferas
mostró que la material volátil era el 70,5% en peso de ellas
10 Las microesferas fueron impregnadas subsiguientemente con
una solución de nitrato de níquel dando como resultado un
compuesto que tenía aproximadamente 10% en níquel, en peso
de aquel, después de lavar y calcinar a 843°C.

15 El catalizador acabado, después de ser sometido
al ensayo de desgaste por abrasión de 42 horas, mostró una
pérdida inicial de finos, después de 12 horas, de 4,6% y
una velocidad media horaria de producción de finos de 0,09%
para el período entre las 12 y 42 horas.

20 EJEMPLO 4

 En este ejemplo se utilizó una alumina comercial,
citada generalmente por la marca alumina Alcoa C-31, como
base de catalizador para la impregnación con níquel. Un es-
tudio de Rayos X de las partículas C-31 indicó que el mate-
25 rial era principalmente de la forma de gibbsita ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)
con tamaños grandes de cristalitas.

 Subsiguientemente, el material fué calcinado e
impregnado con una solución de nitrato de níquel para pro-
porcionar 11,6% en peso de níquel, sobre el producto aca-
30 bado lavado, secado y calcinado. Aquí también, el catali-



zador acabado fué sometido al ensayo de desgaste por abrasión, mostrando una pérdida inicial de finos, después de 12 horas, del 28% y una velocidad media horaria de producción de finos del 0,86% para el período entre las 12 y 42 horas.

5 Aquí también se puede notar que mientras la alumina en el estado de pseudoboheimita en el momento de la disminución de tamaño proporcionaba un catalizador duro y resistente a la abrasión, en comparación, las partículas de catalizador preparadas con la alumina C-31 tenían una dureza y resistencia a la abrasión insatisfactorias para su utilización en una operación fluidificada, ya que las pérdidas en finos eran mayores que las permisibles para una unidad aceptable que trabaje continuamente.

10

Resumiendo, para obtener una resistencia a la abrasión en las partículas de alumina es claramente ventajoso efectuar el secado por pulverización u otra disminución de tamaño, al estado de pseudoboheimita. Además, se admite que el tiempo, el contenido en ion ácido del hidrogel para la alimentación al secador por pulverización, el pH y la temperatura de precipitación y/o del lavado del precipitado pueden afectar independiente - o colectivamente el desarrollo de cristalitos del hidrogel. Sin embargo, puede ser suficiente el control de uno o varios de tales factores para obtener el estado deseado de hidratación. Se deberá notar además que las operaciones de secado por pulverización pueden ser varias, y que el secado a alta temperatura puede variar el estado de la alumina en el equipo secador; sin embargo, en las operaciones de los ejemplos anteriores, entrando el aire de secado aproximadamente a 538°C y siendo descargado aproximadamente a 177°C, no había un efecto significativo sobre la alumina como tal. Parece que permanece en un estado de

15

20

25

30

307267



pseudoboheimita en las microsferas formadas, cuando penetra en el secador con la corriente de carga en tal estado.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 19 de Diciembre de 1.963, bajo el número 331.934, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.- Procedimiento para producir partículas de alúmina que comprende precipitar alúmina amorfa desde una solución de sal de aluminio, suspender dicha alúmina en un medio acuoso, después de esto, mientras se mantiene dicha alúmina al menos parcialmente en estado amorfo que tiene
25 tamaños de cristallitos que no exceden sustancialmente de los del estado de pseudoboheimita, subdividir dicha suspensión en pequeñas partículas y secar las mismas, calcinas subsiguientemente dichas partículas y separar partículas de alúmina resistentes a la abrasión.

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la alúmina amorfa es precipitada desde una solución de una sal ácida de aluminio, preferiblemente desde una solución de cloruro de aluminio o nitrato de aluminio.



3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la alúmina amorfa es precipitada por adición de hidróxido de amonio a la solución.

5 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, en el que el precipitado de alúmina antes de su suspensión en el medio acuoso es sometido a un tratamiento de lavado que deja en dicho precipitado una cantidad de ácido, en el cual retarda el desarrollo de los cristales de las operaciones de suspensión, subdivisión y secado.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la alúmina es precipitada desde una solución de cloruro de aluminio y el lavado es controlado para dejar en el precipitado un contenido de cloro desde 0,2 a 0,3% en peso.

15 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la alúmina amorfa es precipitada a una temperatura por debajo de la temperatura ambiente, pero no por debajo de aproximadamente 4°C.

20 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la alúmina amorfa antes de suspensión en el medio acuoso es lavada a una temperatura dentro del margen desde aproximadamente 4°C hasta aproximadamente la temperatura ambiente.

25 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el periodo de tiempo entre las operaciones de precipitación de la alúmina amorfa y el secado de la alúmina es mantenido por debajo del punto en el que los tamaños de cristalitos excederían sustancialmente de los del estado de pseudoboehmita en el momento de secado.

30 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-



23 FEB 1965

5 dicaciones 1 a 8, en el que el contenido de ion ácido del precipitado, la temperatura de precipitación, la temperatura de lavado, y el periodo de tiempo entre la precipitación y el secado están correlacionados de una manera mediante la cual los tamaños de los cristalitas no excederán sustancialmente de los del estado de pseudoboehmita en el momento de secado.

10 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que las partículas de alúmina calcinadas de alta resistencia a la atrición son impregnadas con una solución de un compuesto de níquel, las partículas de alúmina impregnadas son subsiguientemente calcinadas y es recuperado un catalizador de alúmina y níquel.

15 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la solución del compuesto de níquel contiene una cantidad de níquel que produce un catalizador final que no contiene más del 30% en peso de níquel.

20 12.- Procedimiento para producir partículas de alúmina.

 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

 Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

25 Madrid,
 P. A.

23 FEB 1965

Alberto de Elizabeth
Pat. P. A.

307267

M. O. O.